

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348535
(P2001-348535A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 201/02		C 0 9 D 201/02	4 J 0 3 8
5/00		5/00	D 4 K 0 2 6
183/04		183/04	4 K 0 4 4
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	
26/00		26/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-170106(P2000-170106)

(22) 出願日 平成12年6月7日 (2000. 6. 7)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者 佐伯 康一郎
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72) 発明者 中西 秀高
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面被覆用組成物及び金属表面被覆剤

(57) 【要約】

【課題】 被膜が密着性、耐食性等の基本性能に優れ、多様な用途に適応することができ、しかも、十分に薄膜化する金属表面被覆用組成物を提供する。

【解決手段】 陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂 (I)、リン酸化合物 (II) 及び多官能架橋剤 (III) を含む金属表面被覆用組成物であって、該リン酸化合物 (II) の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂 (I) の不揮発分100重量部に対して、0.5～50重量部であり、該多官能架橋剤 (III) の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂 (I) の不揮発分100重量部に対して、0.5～30重量部である金属表面被覆用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）、リン酸化合物（II）及び多官能架橋剤（III）を含む金属表面被覆用組成物であって、該リン酸化合物（II）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、0.5～50重量部であり、該多官能架橋剤（III）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、0.5～30重量部であることを特徴とする金属表面被覆用組成物。

【請求項2】 前記陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含むことを特徴とする請求項1記載の金属表面被覆用組成物。

【請求項3】 更に、水分散性シリカ（IV）、並びに、トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物（V）のうち少なくとも1つを含み、該水分散性シリカ（IV）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、5～30重量部であり、該トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物（V）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、 SiO_2 に換算して5～30重量部であることを特徴とする請求項1又は2記載の金属表面被覆用組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の金属表面被覆用組成物を含むことを特徴とする金属表面被覆剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属表面被覆用組成物及び金属表面被覆剤に関する。

【0002】

【従来の技術】金属表面の被覆は、金属に様々な機能を付与する目的で、各種の処理や塗装により行われており、例えば、防錆処理による被膜を形成した後、各種の塗料による塗装等が行われている。これらの中で、防錆処理は、金属表面に耐食性を与え、また、各種の塗料により形成される塗膜を密着させるための塗装下地性を与えるために行われるものであり、金属表面の保護や美装にとって不可欠である。

【0003】このような防錆処理は、通常、金属表面に酸化膜や無機塩の薄い膜を形成する化成処理をし、更に耐食性や塗装下地性を充分なものとするために表面被覆処理を施すことにより行われている。防錆処理における化成処理では、通常、クロメート系処理剤が用いられるため、化成処理時にクロムイオンが排出されないようにする必要から生産コストが上昇したり、金属製品から毒性が懸念されるクロムイオンが溶出することにより環境を汚染したりするおそれがあった。また、リン酸塩系処理剤等を用いる場合でも、化成処理工程において設備コ

ストがかかることや、防錆処理工程として化成処理及び表面被覆処理の2つの工程を要することから、金属表面に対して簡易に耐食性や塗装下地性等を付与する工夫の余地があった。

【0004】特開昭58-177473号公報には、水分散性シリカ、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の加水分解物、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂、並びに、リン酸化合物を含む金属表面処理用組成物が開示されている。この金属表面処理用組成物は、防錆処理において化成処理を不要とすることができ、防錆処理鋼板の生産コストの抑制や公害防止に有効なものである。しかしながら、より耐食性を向上させて防錆処理膜を薄膜化させることにより、防錆処理鋼板の電気溶接を可能としたり、加工性を向上させたりする工夫の余地があった。

【0005】特開平10-1782号公報には、窒素原子を分子内に1個以上有する有機高分子化合物とリン酸化合物とを含有する水系の金属表面処理剤が開示されている。また、特開平10-1788号公報には、窒素原子を分子内に1個以上有する有機高分子化合物と酸化剤とを含有する水系の金属表面処理剤が開示されている。これらの金属表面処理剤は、金属表面をリン酸塩や酸化物被膜により保護して耐食性を発揮するものである。しかしながら、これらもまた、耐食性をより高めて防錆処理膜を薄膜化させる工夫の余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、被膜が密着性、耐食性等の基本性能に優れ、多様な用途に適用することができ、しかも、十分に薄膜化しうる金属表面被覆用組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）、リン酸化合物（II）及び多官能架橋剤（III）を含む金属表面被覆用組成物であって、上記リン酸化合物（II）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、0.5～50重量部であり、上記多官能架橋剤（III）の含有割合は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の不揮発分100重量部に対して、0.5～30重量部である金属表面被覆用組成物である。本発明はまた、上記金属表面被覆用組成物を含む金属表面被覆剤でもある。以下に本発明を詳述する。

【0008】本発明の金属表面被覆用組成物は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）、リン酸化合物（II）及び多官能架橋剤（III）を含む。上記陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）の形態は、水溶性、水希釈性、水分散性、非水分散性、溶剤溶解性等のいずれであってもよい。本明細書中において陽イオン

性樹脂とは、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基を有する樹脂を意味する。本明細書中では、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する原子を有する樹脂も含むこととする。また、両イオン性樹脂とは、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基と陰イオンを形成する基とを有する樹脂を意味する。本明細書中では、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する原子を有する樹脂と、陰イオンを形成する原子を有する樹脂もまた含むこととする。

【0009】本発明の金属表面被覆用組成物が陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）を含むことにより、金属表面被覆用組成物により形成される被膜が各種の金属表面や塗膜に対して充分な密着性を有し、かつ、腐食性物質を十分に遮断して金属表面を保護する作用を有することになる。これにより、金属表面の耐食性が向上することになる。

【0010】上記陽イオン性樹脂は、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオンを形成する基として1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アミド基の陽イオン性窒素原子のうち少なくとも1つを有する樹脂であることが好ましい。また、上記両イオン性樹脂は、分子中の主鎖又は側鎖に陽イオン性窒素原子と陰イオンを形成する基としてカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基のうち少なくとも1つを有する樹脂であり、カルボキシル基を有する樹脂であることが好ましい。これらの樹脂としては特に限定されず、例えば、以下の（1）～（17）に示すもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0011】分子中の主に主鎖に陽イオンを形成する基として陽イオン性窒素原子を有する陽イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

（1）ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリアルキレンイミン等のポリアミン誘導体からなる陽イオン性樹脂。

（2）ポリカルボン酸とポリアミンとの縮合により生成するポリアミドポリアミン及びその誘導体からなる陽イオン性樹脂。

（3）エポキシ樹脂等のポリグリシジル化合物とアミン及び／又はポリアミンとの反応により得られるアミンエポキシ付加物及びその誘導体からなる陽イオン性樹脂。

（4）ウレタンプレポリマー等のポリイソシアネート化合物とアミン及び／又はポリアミンとの反応により得られる陽イオン性尿素系樹脂。

（5）クロロメチル基及び／又はヒドロキシメチル基を有する重合体とアミン及び／又はポリアミンとの反応により得られるアミノメチル基を有する陽イオン性樹脂。

（6）ポリハロアルカン、エピハロヒドリン及びポリエピハロヒドリンのうち少なくとも1種とアミン及び／又はポリアミンとの重縮合物からなる陽イオン性樹脂。

【0012】分子中の主に側鎖に陽イオンを形成する基

として陽イオン性窒素原子を有する陽イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

（7）ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等のアミノエステル基を有するビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール及びそれらの塩類等の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

（8）ビニルホルムアミド重合体の酸又は塩基性物質による加水分解物等の方法により得られるポリビニルアミン類からなる陽イオン性樹脂。

（9）アリルアミン又はジアリルアミン及びその塩類の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

（10）（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂又はマレイン化ポリブタジエン等のカルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基をエチレンイミン、プロピレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン及びヘキサメチレンジエチレンウレア等のアジリジン化合物並びにグリシジルアミン及びその塩等の塩基性窒素原子を有するアルキル化剤のうち少なくとも1種の化合物と反応させることによって得られる陽イオン性樹脂。

（11）（メタ）アクリル系樹脂等のグリシジル基を有する樹脂のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させることによって得られる陽イオン性樹脂。

（12）（メタ）アクリル酸グリシジル等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させた陽イオン性窒素原子を有する化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる陽イオン性樹脂。

【0013】上記分子中の主鎖又は側鎖に陰イオンを形成する基としてカルボキシル基を有する両イオン性樹脂としては、例えば以下のものが挙げられる。

（13）上記陽イオン性樹脂にクロロ酢酸等を用いて陰イオン性基としてカルボキシル基を導入した両イオン性樹脂。

（14）（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂又はマレイン化ポリブタジエン等のカルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を、エチレンイミン、プロピレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン及びヘキサメチレンジエチレンウレア等のアジリジン化合物並びにグリシジルアミン及びその塩等の塩基性窒素原子を有するアルキル化剤のうち少なくとも1種の化合物と反応させることによって得られる両イオン性樹脂。

(15) (メタ) アクリル系樹脂等のカルボキシル基とグリシジル基を有する樹脂のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させることによって得られる両イオン性樹脂。

(16) (メタ) アクリル酸グリシジル等のグリシジル基を有する化合物のグリシジル基を、アンモニア又はアミン化合物と反応させたものと、(メタ) アクリル酸、クロトン酸及びマレイン酸等のカルボキシル基を有する化合物から得られる重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる両イオン性樹脂。

(17) 上記(7)、(9)又は(12)の陽イオン性窒素原子を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物と、(メタ) アクリル酸、クロトン酸及びマレイン酸等のカルボキシル基を有する化合物のうち少なくとも1種の化合物との共重合体、並びに、これらの化合物と共重合可能な他の単量体とから得られる共重合体からなる両イオン性樹脂。

尚、上記の分類は一例であって、もちろん主鎖、側鎖の両方に陽イオン性窒素原子を有する樹脂であってもよい。

【0014】上記陽イオン性樹脂及び上記両イオン性樹脂は、いずれも通常の方法によって合成することができる。また、陽イオン性窒素原子の一部又は全部を、塩酸、硝酸、ギ酸、酢酸等の有機酸及び／又は無機酸により中和して用いてもよく、両イオン性樹脂のカルボキシル基の一部又は全部を、アンモニア、アミン化合物、苛性ソーダ等の有機及び／又は無機塩基性化合物にて中和してもよい。

【0015】上記陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量としては特に限定されず、例えば、コロイド滴定法、電導度滴定法等の測定法により測定した場合に、陽イオン性樹脂1g当たり0.1～24ミリモルであることが好ましい。また、上記両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子及び陰イオン性カルボキシル基の存在量としては特に限定されず、例えば、上記と同様の測定法により測定した場合に、両イオン性樹脂1g当たりそれぞれ0.01～20ミリモルであることが好ましい。陽イオン性窒素原子や陰イオン性カルボキシル基の存在量が上記の範囲をはずれると、各種の金属表面と塗膜とを十分に密着させることができなくなるおそれがある。

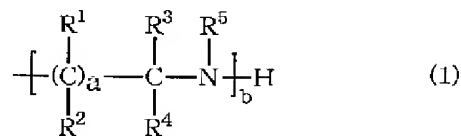
【0016】上記陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(1)はまた、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有するものを含むことが好ましい。これにより、陽イオン性樹脂は、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを有し、両イオン性樹脂は、カルボキシル基と、1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つとを有することになり、1級アミノ基や2級アミノ基が3級アミノ基やアミド基よ

りも密着性に優れた作用を有することから、各種の金属表面や塗膜への密着性が優れたものとなる。

【0017】上記1級アミノ基及び上記2級アミノ基とは、例えば、下記一般式(1)；

【0018】

【化1】



【0019】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 a は、0又は1の整数を表す。 b は、1以上の整数を表す。)で表される基等が挙げられる。上記1級アミノ基及び上記2級アミノ基が陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(1)中に2つ以上存在する場合には、これらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0020】上記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 が、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す場合には、これらは炭素数が20以下であることが好ましい。より好ましくは、炭素数が10以下である。上記アルキル基及び上記アラルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

【0021】上記一般式(1)中、アルキル基、アラルキル基又はアリール基が置換基を有する場合には、該置換基としては特に限定されず、例えば、シアノ基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基等が挙げられる。

【0022】上記アルコキシ基又は上記カルボアルコキシ基は、炭素数が20以下であることが好ましい。より好ましくは、炭素数が10以下である。また、これらは、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

【0023】上記1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂としては特に限定されず、例えば、上記例示のうち(1)、

(7)、(8)、(9)、(10)、(11)又は(12)に示した樹脂等の1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する陽イオン性樹脂が挙げられる。上記ポリビニルアミン類やポリアリルアミン類及びこれらの塩は、炭素数1～4のアルキル基のモノ置換体又はジ置換体、該置換体の4級化物であってもよい。

【0024】上記ポリビニルアミン類及びその塩としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアミン、ポリメタビニルアミン、ポリビニルアミン塩酸塩、ポリビニルエチルアミン塩酸塩、ポリメタビニルメチルアミン塩酸塩、ポリビニル-N-トリメチルアンモニウムブロミド

等が挙げられる。

【0025】上記ポリアリルアミン類及びその塩としては特に限定されず、例えば、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルエチルアミン塩酸塩、ポリアリルジメチルエチルアンモニウム塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩重合体、ジアリルメチルアミン塩酸塩重合体、ジアリルジメチルアンモニウム塩酸塩重合体；これらの二酸化イオウ共重合体、アクリルアミド共重合体、ジアリルアミン塩酸塩誘導体共重合体等が挙げられる。

【0026】上記ポリビニルアミン類の調製方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルホルムアミドの酸又は塩基性物質による加水分解；ポリニトロエチレンやその誘導体の還元；ポリアクリルアミドのホフマン分解；N-ビニルフタルイミドポリマーのアルカリ還元による方法等が挙げられる。また、上記ポリアリルアミン類の調製方法としては特に限定されず、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩のアルカリ還元による方法等が挙げられる。

【0027】上記カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を有する樹脂は、少なくとも一種の不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合して得た重合体であることが好ましい。上記不飽和カルボン酸としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸やそのモノエステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】上記単量体成分は、必要に応じて、不飽和カルボン酸の他に、不飽和カルボン酸と共重合可能で、かつ、カルボキシル基と反応しない不飽和単量体を使用することができる。

【0029】上記不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化 α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】上記カルボキシル基を有する重合体の重合方法としては、公知の重合法を用いることができ、特に限定されず、例えば、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により行うことができる。この場

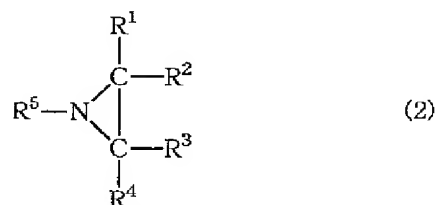
合、必要に応じて、メルカプタン化合物等の連鎖移動剤を用いて重合度の制御を行うことができる。上記カルボキシル基を有する重合体の形態としては特に限定されず、例えば、水溶性、水希釈性、水分散性、非水分散性、溶剤溶解性等であることが挙げられる。上記カルボキシル基を有する重合体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】上記カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を1級及び/又は2級アミノ基に変性する方法としては特に限定されず、例えば、アルキレンイミンを用いる方法；ポリオキシアルキレンポリアミン等のポリアミンを用いる方法等が挙げられる。これらの中でも、特にアルキレンイミンを用いて開環付加させる方法が好ましい。

【0032】上記アルキレンイミンとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(2)で表される化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0033】

【化2】

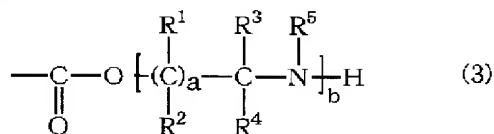


【0034】上記一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記と同じである。このようなアルキレンイミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンイミン、1,2-プロピレンイミン、1,2-ドデシレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン、フェニルエチレンイミン、ベンジルエチレンイミン、ヒドロキシエチルエチレンイミン、アミノエチルエチレンイミン、2-メチルプロピレンイミン、3-クロロプロピルエチレンイミン、メトキシエチルエチレンイミン、ドデシルアジリジニルフォルメイト、N-エチルエチレンイミン、N-(2-アミノエチル)エチレンイミン、N-(フェネチル)エチレンイミン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンイミン、N-(シアノエチル)エチレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(p-クロロフェニル)エチレンイミン等が挙げられる。これらの中でも、エチレンイミンや1,2-プロピレンイミンが工業的に入手しやすく好適である。

【0035】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによりカルボキシル基を有する重合体におけるカルボキシル基を全て変性すると、-COO-基に1級及び/又は2級アミノ基が結合した下記一般式(3)で表される基を有する重合体を得られる。

【0036】

【化3】



【0037】上記一般式(3)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 a 及び b は、上記と同じである。重合体中の不飽和カルボン酸量と重合体中のカルボン酸の変性に用いられるアルキレンイミンの量は、変性後の陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量が上記陽イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の好ましい存在量の範囲となれば特に限定されない。

【0038】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによって変性されるカルボキシル基は、重合体中の不飽和カルボン酸量として、1～30重量%であることが好ましい。1重量%未満であると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜の密着性が充分でなくなるおそれがある。30重量%を超えると、被膜の耐水性等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1～15重量%である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量と当モル量以上であれば特に限定されず、重合体中の不飽和カルボン酸量に対して当モル量～10倍モル量が好ましい。10倍モル量を超えると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜の耐水性が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは当モル量～5倍モル量である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、カルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基を変性する場合には、例えば、トルエンやキシレン等の極性の低い反応溶媒を用いる等の適当な条件を採用することによりカルボキシル基を有する樹脂の全てのカルボキシル基をアルキレンイミンによって変性した樹脂が得られる。

【0039】上記1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する両イオン性樹脂としては特に限定されず、例えば、上記例示のうち(7)、(8)、(9)、(10)、(11)又は(12)に示した樹脂等に(13)に示した方法によりカルボキシル基を導入した樹脂や、(14)、(15)、(16)又は(17)の1級アミノ基及び2級アミノ基のうち少なくとも1つを側鎖に有する両イオン性樹脂が挙げられる。上記陽イオン性樹脂にクロロ酢酸等を用いて陰イオン性基としてカルボキシル基を導入する方法は工程が煩雑であること、上記陽イオン性窒素原子を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物との反応によって共重合体を得る方法は、例えば、アリルアミンと不飽和カルボン酸とが低重合性であることや(メタ)アクリル酸アミノエチルが不安定な単量体であるために特別な配慮が必要であること、上記カルボキシル基を有する樹脂の一

部のカルボキシル基を変性する方法が最も容易であること等から、カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性する方法が好ましい。上記カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を有する樹脂は、少なくとも一種の不飽和カルボン酸を含む単量体成分を重合して得た重合体であることが好ましい。上記不飽和カルボン酸としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸やそのモノエステル類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】上記単量体成分は、必要に応じて、不飽和カルボン酸の他に、不飽和カルボン酸と共重合可能で、かつ、カルボキシル基と反応しない不飽和単量体を使用することができる。

【0041】上記不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化 α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】上記カルボキシル基を有する重合体の重合方法としては、公知の重合法を用いることができ、特に限定されず、例えば、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等により行うことができる。この場合、必要に応じて、メルカプタン化合物等の連鎖移動剤を用いて重合度の制御を行うことができる。上記カルボキシル基を有する重合体の形態としては特に限定されず、例えば、水溶性、水希釈性、水分散性、非水分散性、溶剤溶解性等であることが挙げられる。上記カルボキシル基を有する重合体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】上記カルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基を変性した樹脂において、カルボキシル基を1級及び/又は2級アミノ基に変性する方法としては特に限定されず、例えば、アルキレンイミンを用いる方法；ポリオキシアルキレンポリアミン等のポリアミンを用いる方法等が挙げられる。これらの中でも、特にアルキレンイミンを用いて開環付加させる方法が好ましい。

【0044】上記アルキレンイミンとしては特に限定さ

れず、例えば、上記一般式(2)で表される化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによりカルボキシル基を有する重合体におけるカルボキシル基を全て変性すると、 $-COO-$ 基に1級及び／又は2級アミノ基が結合した上記一般式(3)で表される基を有する重合体が得られる。

【0046】重合体中の不飽和カルボン酸量と重合体中のカルボン酸の変性に用いられるアルキレンイミンの量は、変性後の両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の存在量が上記両イオン性樹脂における陽イオン性窒素原子の好ましい存在量の範囲となれば特に限定されない。

【0047】上記アルキレンイミンを用いる方法において、アルキレンイミンによって変性されるカルボキシル基は、重合体中の不飽和カルボン酸量として、1～30重量%であることが好ましい。1重量%未満であると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜の密着性が充分でなくなるおそれがある。30重量%を超えると、被膜の耐水性等の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1～15重量%である。上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量と0.1倍モル量～当モル量未満であれば特に限定されないが、例えば、水等の極性の高い反応溶媒を用いる等の適当な条件を採用することにより、重合体中の不飽和カルボン酸量と当モル量以上であってもカルボキシル基を有する樹脂の一部のカルボキシル基をアルキレンイミンによって変性した樹脂が得られる。このため、上記アルキレンイミンを用いる方法において、変性に用いられるアルキレンイミンの量は、重合体中の不飽和カルボン酸量に対して0.1倍モル量～10倍モル量が好ましい。0.1倍モル量未満では、導入される陽イオン性窒素原子量が少なく金属に対する密着性が充分でなくなるおそれがあり、10倍モル量を超えると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜の耐水性が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、0.5倍モル量～5倍モル量である。

【0048】上記陽イオン性及び両イオン性樹脂(I)はまた、それにより形成される被膜の性能が優れたものになることから、主鎖構造に炭素-炭素結合、アミド結合、ウレタン結合、アミンエポキシ結合を有するものが好ましい。これにより、被膜の耐水性等の基本的な性能が優れたものとなる。

【0049】本発明の金属表面被覆用組成物において、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、金属表面被覆用組成物1000gあたり、樹脂不揮発分として5～600gであることが

好ましい。5g未満であると、金属表面との密着性が充分でなくなるおそれがあり、600gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、10～400gである。即ち、総組成物100重量%に対して本発明の陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)の重合体成分(不揮発分)の好ましい含有量が、0.5～60重量%である。より好ましくは、1～40重量%である。

【0050】本発明の金属表面被覆用組成物におけるリン酸化合物(II)は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)における陽イオン性窒素原子等の陽イオン性原子や陽イオン性基とリン酸塩を形成し、このリン酸塩が金属表面との親和性を向上させる作用を有する。これにより、金属表面被覆用組成物により形成される被膜の耐食性等が向上することになる。

【0051】上記リン酸化合物(II)としては特に限定されず、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、フィチン酸；モリブデン酸やタングステン酸とリン原子とにより形成されるヘテロポリ酸等が挙げられる。また、リン酸ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素マグネシウム、リン酸一水素亜鉛等のリン酸の金属塩；リン酸アンモニウム、リン酸一水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム等のリン酸のアンモニウム塩；リン酸ヒドラジニウム等のリン酸のアミン塩；リン酸エチル等のリン酸エステル等も挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】上記リン酸化合物(II)の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)の有する陽イオン性窒素原子の一部又は全部を塩とするためや、アルコキシシラン化合物の加水分解物を得るために用いられるリン酸を含めて、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)の不揮発分100重量部に対して、0.5～50重量部であることが好ましい。0.5重量部未満であると、リン酸化合物(III)の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがある。50重量部を超えると、被膜の耐水性、耐アルカリ性が充分でなくなるおそれがあり、また、塗膜との密着性が劣るおそれがある。より好ましくは、1～40重量部である。更に、本発明の金属表面被覆用組成物において、上記リン酸化合物(III)の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、金属表面被覆用組成物1000gあたり、0.1～300gであることが好ましい。0.1g未満であると、リン酸化合物(III)の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがある。300gを超えると、被膜の耐水性、耐アルカリ性が充分でなくなるおそれがあり、ま

た、塗膜との密着性が劣るおそれがある。より好ましくは、0.6～160gである。

【0053】本発明の金属表面被覆用組成物における多官能架橋剤(III)は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)を被膜形成時に架橋する作用を有するものである。これにより、金属表面被覆用組成物により形成される被膜において、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)が十分に架橋されたものとなることにより、腐食性物質を遮断する作用や被膜の強度、密着性等が向上して耐食性が向上することになる。

【0054】上記多官能架橋剤(III)は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)と被膜形成時に共有結合を形成することにより架橋することができるものであれば特に限定されない。上記多官能架橋剤(III)を用い、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂を共有結合にて架橋せしめて金属表面被覆膜とした場合、塗膜の耐水性、耐食性を十分に付与することができる。上記多官能架橋剤(III)は、例えば、アルデヒド基、ケトン基、アルキルハライド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ブロックイソシアネート基、活性二重結合基、エポキシ基、カルボキシ基、無水酸基、活性エステル基、オキサゾリン基、水酸基、アジリニル基等のうち1種又は2種以上の官能基を2つ以上有する化合物が挙げられる。上記多官能架橋剤(III)は、低分子量化合物であっても、高分子量化合物でも構わない。このような化合物としては、例えば、イソシアネート基含有化合物、ブロックイソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物、アジリニル基含有化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】上記多官能架橋剤は市販品を用いることができ、例えば、イソシアネート基含有化合物としては、アクアネート100、110、200、210(いずれも商品名、日本ポリウレタン社製)、デュラネートWB-40-100(商品名、旭化成社製)、ブロックイソシアネート基含有化合物としては、バイヒドロールTPLS2016(商品名、住友バイエル社製)、エラストロンBN-04、5、08、11、27、31、44、45、50、69(いずれも商品名、第一工業製薬社製)、エポキシ基含有化合物としては、デナコールEX-313、321(いずれも商品名、ナガセ化成工業社製)、EPICLON EM-85(商品名、大日本インキ社製)、オキサゾリン基含有化合物としては、エポクロスWS-500(商品名、日本触媒社製)、エポクロスK-2010E、2020E、2030E(いずれも商品名、日本触媒社製)、アジリニル基含有化合物としては、ケミタイト DZ-22E(商品名、日本触媒社製)、ケミタイト PZ-33(商品名、日本触媒社製)等が挙げられる。

【0056】上記多官能架橋剤(III)の含有割合とし

ては、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂との反応性や可使時間等を考慮して、金属表面での被膜形成時に陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂が架橋されるように設定することが好ましく、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)の不揮発分100重量部に対して、0.5～30重量部であることが好ましい。0.5重量部未満であると、多官能架橋剤(IV)の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。30重量部を超えると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜における金属表面や塗膜との密着性が劣るおそれがあり、また、被膜の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1～20重量部である。更に、本発明の金属表面被覆用組成物において、上記多官能架橋剤(IV)の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、金属表面被覆用組成物1000gあたり、0.1～300gであることが好ましい。0.1g未満であると多官能架橋剤(IV)の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。300gを超えると、金属表面被覆用組成物により形成される被膜における金属表面や塗膜との密着性が劣るおそれがあり、また、被膜の基本性能が低下するおそれがある。より好ましくは、1～200gである。

【0057】本発明の金属表面被覆用組成物は、更に、水分散性シリカ(IV)、並びに、トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物(V)のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。これにより、金属表面被覆用組成物により形成される被膜が水分散性シリカ(IV)やトリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物(V)による被覆層を含んだり、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)が架橋したりすることから、耐食性等が向上することになる。

【0058】上記水分散性シリカ(IV)とは、ケイ酸の縮合体であるコロイダルシリカとして一般的に総称されるものを意味する。上記水分散性シリカ(IV)としては特に限定されず、例えば、粒子径が5～100 μ mであるものが好ましい。このようなものとしては、市販品を用いることができ、例えば、スノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックスNC S、スノーテックス20、スノーテックスC(いずれも商品名、日産化学社製)、Cataloid SN、Cataloid Si-500(いずれも商品名、触媒化成工業社製)等が挙げられる。また、表面処理されたものとして、例えば、アルミン酸で処理されたCataloid SA(商品名、触媒化成工業社製)、も用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0059】上記水分散性シリカ(IV)を金属表面被覆用組成物中に含有させる態様としては特に限定されず、

例えば、そのままの形態で金属表面被覆用組成物中に含有させることができるが、分散性を向上させるために、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（Ⅰ）や第4級アンモニウム塩等のアミン類であらかじめ表面処理をしたり、エチレンイミン等のアジリジン誘導体を表面上にグラフトさせたりして金属表面被覆用組成物中に含有させることが好ましい。

【0060】上記水分散性シリカ（Ⅳ）の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（Ⅰ）の不揮発分100重量部に対して、5～30重量部であることが好ましい。5重量部未満であると、水分散性シリカ（Ⅳ）の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがあり、30重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、5～25重量部である。更に本発明の金属表面被覆用組成物において、上記水分散性シリカ（Ⅳ）の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、金属表面被覆用組成物1000gあたり、0.5～180gであることが好ましい。0.5g未満であると、水分散性シリカ（Ⅳ）の有する作用が充分に発揮できなくなるおそれがあり、180gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。より好ましくは、1.5～100gである。

【0061】上記トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物（Ⅴ）としては特に限定されず、例えば、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物を、酸により加水分解を行って得られるものを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0062】上記トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物とは、ケイ素原子に対して1個又は2個の有機基と、3個又は2個のアルコキシル基とが結合したシラン化合物を意味する。このようなシラン化合物としては特に限定されず、以下に示すもの等が挙げられる。

【0063】上記ケイ素原子に対して1個の有機基と、3個又は2個のアルコキシル基とが結合したシラン化合物としては、例えば、メチルトリエトキシシラン等のアルキル基を有するシラン化合物；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン（ β -メトキシエトキシ）シラン等のビニル基を有するシラン化合物； γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロイル基を有するシラン化合物； β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ環を有するシラン化合物； γ -クロロプロピルトリエトキシシラン等のハロゲン原子を有するシラン化合物； γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基を

有するシラン化合物； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(3-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシラン化合物等が挙げられる。

【0064】上記ケイ素原子に対して2個の有機基と、3個又は2個のアルコキシル基とが結合したシラン化合物としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の中でも、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（Ⅰ）との混和性や分散安定性等が優れることから、アミノ基を有するものが好ましい。

【0065】上記トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の加水分解に用いる酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、リン酸、硫酸等の鉱酸；ギ酸、酢酸、乳酸等の有機酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】上記加水分解の方法としては、通常の加水分解方法を用いることができ、特に限定されず、例えば、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物を単独で加水分解してもよく、水分散性シリカ（Ⅳ）や陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（Ⅰ）の共存下で加水分解してもよい。これらの方法の中でも、水分散性シリカ（Ⅳ）の共存下で加水分解すると、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物と水分散性シリカ（Ⅳ）とで反応が起こって水分散性シリカ（Ⅳ）が表面処理され、両者を一体化して分散させることができるため好ましい。上記加水分解により、トリ及び／又はジアルコキシシラン化合物の50重量%以上を加水分解物として金属表面被覆用組成物中に分散させることが好ましい。より好ましくは、完全に加水分解物として分散させることである。

【0067】上記加水分解により、有機基を有するケイ酸やポリケイ酸誘導体が生成し、アルコールが副生することになる。本発明の金属表面被覆用組成物には、このように生成した加水分解物をそのまま用いてもよく、減圧留去等の方法によりアルコールの一部又は全部を除去してから用いてもよい。

【0068】上記トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物（Ⅴ）の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（Ⅰ）の不揮発分100重量部に対して、SiO₂に換算して5～30重量部であることが好ましい。5重量部未満であると、トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物（Ⅴ）の有する作用が充分に

発揮できなくなるおそれがある。30重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがあり、また、金属表面被覆用組成物の安定性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、10～25重量部である。更に本発明の金属表面被覆用組成物において、上記トリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物(V)の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面被覆剤として用いた場合に、金属表面被覆用組成物1000gあたり、0.5～180gであることが好ましい。0.5g未満であるとトリ及び／若しくはジアルコキシシラン化合物又はその加水分解物(V)の有する作用が十分に発揮できなくなるおそれがある。180gを超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがあり、また、金属表面被覆用組成物の安定性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、3～100gである。

【0069】本発明の金属表面被覆用組成物は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)、リン酸化合物(II)及び多官能架橋剤(III)の相乗作用により、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)における各種の金属表面や塗膜に対する密着性が向上し、かつ、腐食性物質を遮断する作用や被膜の強度等が向上することとなる。これにより、金属表面被覆用組成物が優れた耐食性を金属表面に付与することができるものとなる。また、上述した成分を更に含むことにより、これらの相乗作用によって被膜の耐食性等がより向上したものとなることから、金属表面被覆用組成物を用いる用途や要求される性能等によってその被膜が有する耐食性等を適宜設定することができることになる。

【0070】本発明の金属表面被覆用組成物は、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)、リン酸化合物(II)及び多官能架橋剤(III)を含んでなる。また必要に応じて、実施形態として、本発明の金属表面被覆用組成物は、水や有機溶媒アルコールやトルエン等の希釈溶媒、分散溶媒等を含むことができる。溶剤中で、溶解していてもよいし、分散状態やエマルジョン状態でも構わない。実施形態において、例えば、水分散体としては、不揮発分が5～80%の分散体を使用しやすい。また、重合体の溶解性を考慮し、溶剤型としては、不揮発分が1～80%の範囲で使用することができる。これらの形態は所望により選択すればよく限定されない。また実施形態において、本発明の樹脂である重合体そのものを、水或いは溶剤に分散若しくは溶解してもよい。ここに所定量のリン酸化合物及び多官能架橋剤が添加されれば、本発明の金属表面被覆用組成物となる。この際リン酸化合物及び多官能架橋剤は、そのまま添加してもよいし、必要に応じて溶剤、水に溶解若しくは分散されたものを用いてもよい。これらは必要に応じて適宜選択され本発明の金属表面被覆用組成物を製造するにあたり使用

できる形態である。

【0071】本発明の金属表面被覆用組成物を含む金属表面被覆剤は、金属表面に耐食性等の機能を付与することができ、また、各種の金属表面や塗膜に対して十分な密着性を有することから、例えば、防錆処理を目的とする金属表面処理剤、耐食性や密着性等を付与することを目的とするプライマー塗料、美粧性等を付与することを目的とするプレコートメタル(PCM)用塗料等として用いることができる。このような金属表面被覆剤もまた、本発明の一つである。本発明の金属表面被覆用組成物を金属表面被覆剤として用いる場合は、そのまま用いることもできるし、水、或いは溶剤に適宜希釈して用いることも可能である。金属表面被覆剤における不揮発成分量は、金属表面被覆剤100重量%あたり0.01～60重量%であり、より好ましくは0.1～40重量%である。

【0072】上記金属表面被覆剤は、必要に応じて、無機顔料や有機顔料等の充填剤；防錆剤等の添加剤等を含含有してもよい。また、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂(I)以外の樹脂を含含有してもよい。これらの充填剤や添加剤等はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機顔料としては、水不溶性又は水分散性のいずれのものを用いてもよく、特に限定されず、例えば、微粉末状シリカ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、クレー、二酸化チタン、アルミニウムシリケート、アルミナゾル、マグネシアゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等が挙げられる。

【0073】上記無機顔料の含有割合としては特に限定されず、例えば、金属表面処理剤として用いる場合には、金属表面被覆用組成物100重量部に対して、100重量部以下であることが望ましい。より好ましくは、50重量部以下である。100重量部を超えると、被膜の膜厚が厚くなり過ぎて防錆処理鋼板の電気溶接や加工性等が劣るおそれがある。

【0074】上記有機顔料としては特に限定されず、例えば、PCM用塗料等として用いる場合には、通常使用される有機顔料を用いることができる。上記防錆剤としては特に限定されず、例えば、タンニン酸、没食子酸等が挙げられる。

【0075】上記金属表面被覆剤における溶液のpHとしては、0.5～13であれば特に限定されず、例えば、0.5～7であることが好ましい。0.5未満であると、金属表面が浸食されるおそれがある。7を超えると、金属表面に対する作用が充分でなくなるおそれがあり、また、溶液の安定性が劣るおそれがある。より好ましくは、1～6である。このようなpHに調整するには、pH調整剤等を用いることが好ましい。上記pH調整剤としては特に限定されず、例えば、上述したリン酸等の酸等が挙げられ、耐食性が向上することから、リン酸を用いることが好ましい。

【0076】上記金属表面被覆剤が金属表面処理剤として用いられる場合、更に必要に応じて、通常用いることができる導電性顔料、重金属を有する化合物、エッチング剤、エッチング助剤、多価アニオン、アルミニウムイオン、酸化剤、潤滑剤、着色剤等を含んでいてもよい。また、プライマー塗料やPCM用塗料等として用いられる場合、更に必要に応じて、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含んでいてもよい。

【0077】上記金属表面被覆剤を金属表面処理剤として用いて防食処理する場合は、化成処理されている金属基材に対して塗装することにより行ってもよく、化成処理されていない金属基材に対して塗装することにより行ってもよい。化成処理されていない金属基材に対して塗装する場合は、化成処理工程にかかるコストを抑制し、また、化成処理液の廃水処理等による環境汚染を抑制することもできる。好ましくは、ノンクロムの防食処理に用いることであり、この場合は、毒性が懸念されているクロム化合物を使用することなく耐食性に優れた表面処理金属を得ることができる。

【0078】上記金属基材としては特に限定されず、例えば、鉄、鋼、合金鋼、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属；これらの金属表面に亜鉛等を含む金属をメッキや溶射等により被覆した金属等が挙げられる。これらの中でも、本発明の金属表面被覆剤による被膜が充分にその作用を発揮することができることから、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属や、亜鉛等を含む金属をメッキや溶射等により被覆した金属を用いることが好ましい。より好ましくは、金属表面が亜鉛を含む場合である。

【0079】上記金属表面被覆剤の塗装方法としては特に限定されず、例えば、ハケ塗り、スプレー塗装、ロール塗装、浸漬塗装等の通常の方法が挙げられる。上記金属表面被覆剤を塗装した後の乾燥及び硬化処理方法は特に限定されない。熱あるいは熱風による乾燥の場合は、例えば、雰囲気温度が常温～250℃で数秒～数分程度乾燥することが好ましい。より好ましくは、80～200℃、更に好ましくは、100～180℃である。この場合、金属基材表面の最終到達温度は、常温～250℃であることが好ましい。より好ましくは80～200℃、更に好ましくは、100～200℃、最も好ましくは、120～200℃である。金属基材表面の最終到達温度が100℃以上、好ましくは120℃以上であると、陽イオン性樹脂及び／又は両イオン性樹脂（I）と多官能架橋剤（III）とを充分に架橋させることができる。

【0080】上記金属表面被覆剤により形成される被膜の膜厚としては特に限定されず、例えば、金属表面処理剤として用いる場合には、平均膜厚として、0.1～5μmであることが好ましい。より好ましくは、0.2～3μmであり、更に好ましくは、0.3～2μmであ

り、最も好ましくは、0.4～1.0μmである。防錆処理による被膜の膜厚を1μm以下とすると、防錆処理鋼板が被膜により絶縁されにくくなることから、電気溶接が可能となる。また、鋼板を加工するときに被膜が充分な追従性を有することになることから、防錆処理鋼板の加工性を向上させることができる。

【0081】本発明の金属表面被覆剤は、金属表面に対して優れた耐食性を付与し、かつ、充分な密着性と基本性能とを有するものである。また、それにより形成される被膜上に、塗装前処理工程で行われる付着油分除去（脱脂）が行われたり、各種の塗料による塗装が施されても、被膜が剥離したり基本性能が損なわれたりすることがないものである。このため、金属表面処理剤として用いられることにより、化成処理を施すことなく、金属基材に対してノンクロムの防錆処理を行うことができ、かつ、従来の防錆処理と同等以上の耐食性と塗装下地性とを付与することができることから、生産コストを抑制し、また、環境汚染を抑制することができることになる。更に、1μm以下の膜厚であっても、被膜が充分な耐食性や基本性能を有するものであることから、防錆処理鋼板の電気溶接を可能としたり、加工性を向上させたりして、防錆処理鋼板の汎用性・実用性をより高めることができることとなる。このように本発明の金属表面被覆剤で被覆され、それにより防錆処理された金属鋼板は、本発明の好ましい実施形態である。

【0082】本発明の金属表面被覆剤はまた、プライマー塗料やPCM用塗料等として用いられることにより、それにより形成される被膜が優れた耐食性や密着性を有するものとなることから、優れた耐食性と基本性能とを有する塗装鋼板を作製することができることになる。

【0083】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」は、「重量部」を示す。

【0084】合成例1

アクリル酸48部、メチルメタクリレート57部、ブチルアクリレート157部及びスチレン138部を、水、アニオン性乳化剤及びラジカル重合開始剤の存在下で重合を行い、乳化重合物を得た。これにエチレンイミン30部を加え反応することで、不揮発分が30%の水分散性両イオン性樹脂（1）を得た。

【0085】合成例2

メタクリル酸80部、メチルメタクリレート81部、ブチルアクリレート137部及びスチレン70部を、イソプロピルアルコール280部及びブトキシエタノール126部中、ラジカル重合開始剤の存在下で重合を行い、更にトリエチルアミン41部を添加した重合物の溶液を得た。これにエチレンイミン23部を加え反応後、脱イオン水を加えることで、不揮発分が30%の水希釈性両イオン性樹脂（2）を得た。

【0086】比較合成例1

アクリル酸48部、メチルメタクリレート57部、ブチルアクリレート157部及びスチレン138部を、水、アニオン性乳化剤及びラジカル重合開始剤の存在下で重合を行い、不揮発分が30%の水分散性アニオン性樹脂(3)を得た。

【0087】調製例1

水分散性両イオン性樹脂(1)100部に対して、85%リン酸を3.5部、及び、多官能架橋剤としてエポクロスWS-500(商品名、日本触媒社製)を4部添加し、十分に攪拌することで、pHが約3の組成物を得た。これを金属表面被覆剤(A)とした。

調製例2

水希釈性両イオン性樹脂(2)100部に対して、85%リン酸を3.5部、及び、多官能架橋剤としてエポクロスWS-500を4部添加し、十分に攪拌することで、pHが約3の組成物を得た。これを金属表面被覆剤(B)とした。

【0088】調製例3

多官能架橋剤として、アクアネート110(商品名、日本ポリウレタン社製)を水中に分散した不揮発分50%の乳化液を2.5部用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(C)とした。

調製例4

多官能架橋剤として、エラストロンBN-08(商品名、第一工業製薬社製)3.7部、エラストロンキャタリスト(商品名、第一工業製薬社製)0.2部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(D)とした。

調製例5

多官能架橋剤として、エラストロンBN-44(商品名、第一工業製薬社製)3.0部、エラストロンキャタリスト(商品名、第一工業製薬社製)0.2部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(E)とした。

調製例6

多官能架橋剤として、デナコール EX-313(商品名、ナガセ化成社製)1.3部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(F)とした。

【0089】調製例7

多官能架橋剤としてデナコール EX-321(商品名、ナガセ化成社製)1.3部を用いた他は、調製例1

と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(G)とした。

調製例8

多官能架橋剤として、エポクロスK-2010E(商品名、日本触媒社製)3.0部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(H)とした。

調製例9

多官能架橋剤として、ケミタイト DZ-22E(商品名、日本触媒社製)5.0部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(I)とした。

【0090】調製例10

リン酸化合物として、フィチン酸1.5部を用いた他は、調製例1と同様にして組成物を得た。これを金属表面被覆剤(J)とした。

調製例11

金属表面被覆剤(A)に、水分散性コロイダルシリカ液スノーテックスC(商品名、日産化学社製)を水分散性両イオン性樹脂(1)100部に対して7.5部となるように添加し、十分に攪拌することで組成物を得た。これを金属表面被覆剤(K)とした。

【0091】調製例12

金属表面被覆剤(A)に、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを水分散性両イオン性樹脂(1)100部に対して3部添加し、十分に攪拌することで組成物を得た。これを金属表面被覆剤(L)とした。

【0092】実施例1~12

板厚0.5mmの電気亜鉛メッキ銅板を脱脂後、水洗乾燥して試験板とした。この銅板に、表1に示したように本発明の金属表面被覆剤(A)~(L)をそれぞれバーコートにて乾燥後に所定の膜厚となるように塗布し、150℃の熱風乾燥機内で1分間加熱乾燥を行い表面被覆板を得た。このときの試験板の最終到達温度は120℃であった。これらの表面被覆板の耐食性を見るため、JIS-Z2371による塩水噴霧試験を行い、白錆発生面積率が5%以上になる時間で評価した。また、密着性を見るため、JIS-K5400による、すきま間隔1mmの基盤目テープ剥離試験を実施し10点満点にて評価した。

【0093】

【表1】

実施例12	実施例11	実施例10	実施例9	実施例8	実施例7	実施例6	実施例5	実施例4	実施例3	実施例2	実施例1	金属表面被覆剤	
												陽イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂(Ⅰ)	陰イオン性樹脂及び/又は両イオン性樹脂(Ⅱ)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	水分散性両イオン性樹脂(1)	水分散性両イオン性樹脂(2)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	リン酸	リン酸化合物(Ⅱ)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスWS-500	エポクロスWS-500
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7974-r110	7974-r110
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスBN-08	エポクロスBN-08
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスBN-44	エポクロスBN-44
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスEX-313	エポクロスEX-313
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスEX-321	エポクロスEX-321
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスK-2010E	エポクロスK-2010E
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	エポクロスDZ-22E	エポクロスDZ-22E
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	多官能架橋剤(Ⅲ)	多官能架橋剤(Ⅲ)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	水分散性シリカ(Ⅳ)	水分散性シリカ(Ⅳ)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	トリメチルシリラン化合物(Ⅴ)	トリメチルシリラン化合物(Ⅴ)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	金属基材表面の最終到達温度(℃)	金属基材表面の最終到達温度(℃)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	被覆厚(μm)	被覆厚(μm)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	耐食性評価(時間)	耐食性評価(時間)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	密着性評価(点)	密着性評価(点)

【 0094 】 比較調製例 1

水分散性両イオン性樹脂(1) 100部からなる組成物を、比較の金属表面被覆剤(M)とした。

比較調製例 2

水分散性アニオン性樹脂(3) 100部からなる組成物を、比較の金属表面被覆剤(N)とした。

比較調製例 3

水分散性両イオン性樹脂(1) 100部に対して、85

%リン酸を3.5部添加し、充分に攪拌することで、pHが約3の組成物を得た。これを比較の金属表面被覆剤(O)とした。

比較調製例 4

水分散性両イオン性樹脂(1) 100部に対して、多官能架橋剤としてエポクロスWS-500(商品名、日本触媒製)を4部添加し、充分に攪拌することで組成物を得た。これを比較の金属表面被覆剤(P)とした。

【 0 0 9 5 】 比較例 1 ～ 4

金属表面被覆剤として、比較の金属表面被覆剤（M）～（P）を用いた他は、実施例と同様にして表面被覆板を得た後、実施例と同様の方法により性能評価を行った。

【 0 0 9 6 】 表 2 に比較例の評価結果を示した。評価結

果から明らかなように、本発明の金属表面被覆組成物を含む金属表面被覆剤で被覆された金属板は、十分な耐食性を有し、密着性にも優れていることが判った。

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
比較の金属表面被覆剤			M	N	O	P
比較の 金属表面 被覆剤の 配合(部)	陽イオン性樹脂 及び／又は 両イオン性樹脂(Ⅰ)	水分散性両イオン性樹脂(1)	100	－	100	100
		水分散性アニオン性樹脂(3)	－	100	－	－
	リン酸化合物(Ⅱ)	リン酸	－	－	3.5	－
	多官能架橋剤(Ⅲ)	エポクロスWS-500	－	－	－	4.0
	金属基材表面の最終到達温度(℃)		120	120	120	120
被覆膜厚(μm)			1.0	1.0	1.0	1.0
耐食性評価(時間)			20	5未満	65	25
密着性評価(点)			10	3	10	10

【 0 0 9 8 】

【発明の効果】本発明の金属表面被覆用組成物は、上述の構成よりなるので、被膜が密着性、耐食性等の基本性能に優れ、しかも、十分に薄膜化しうるものであり、金属表面処理剤、プライマー塗料、PCM用塗料等の多様な用途に適用することができるものである。本発明の金属表面被覆剤は、上述の構成よりなるので、金属表面に

化成処理を施す必要をなくして生産コストを抑制したり、環境汚染を抑制したりすることができ、また、防錆処理鋼板の電気溶接を可能としたり、加工性を向上させたりすることができるものである。更に、優れた耐食性と基本性能とを有する塗装鋼板を作製することができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CG141 CK021 CQ011 CR071
DB002 DB382 DB391 DD001
DF021 DG001 DG012 DG061
DG302 DH021 DJ002 DJ011
DL022 GA06 GA09 HA406
HA416 HA426 HA446 JA07
JA34 JC24 NA03 NA12 NA27
PA19 PC02 PC08
4K026 AA02 AA07 AA12 AA22 BA01
BA03 BB06 BB08 BB10 CA16
CA23 CA26 CA37 CA38 CA39
CA41
4K044 AA02 AB02 BA10 BA14 BA17
BA21 BB03 BC02 BC05 CA16
CA18 CA53